
Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei Csoportja és a
Magyar Kémikusok Egyesülete rendezvénye

XLI.
KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Előadás összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza

Szeged, 2018. október 15-17.

Szerkesztették:

Ádám Anna Adél,

Kocsis Marianna

SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

Ziegenheim Szilveszter

SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Lektorálta:

Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár

a Magyar Kémikusok Egyesületének főtitkára

SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

ISBN 978-963-9970-95-3

PROLINÁT INTERKALÁLÁSA RÉTEGES KETTŐS HIDROXIDOKBA

Dudás Csilla¹, Varga Gábor¹, Sipos Pál¹, Pálinkó István¹

¹ Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi- és Informatikai Kar, Kémiai Intézet, 6720 Szeged, Aradi Vértanúk tere 1

A munkánk során olyan eljárás kidolgozására tettünk kísérletet, amelyben több rétegben, eltérő térállásban építünk be L-prolinátot CaAl-LDH-ba. Az interkalálás során delaminálási és direkt anioncsere módszereket egyaránt alkalmaztunk. A beépítés sikerességét XRD, FT-IR és SEM módszerekkel bizonyítottuk. A kialakított hordozós katalizátorok katalitikus viselkedését az acetone és különböző aldehidek aszimmetrikus aldolkondenzációjában kívánjuk vizsgálni.

Bevezetés

Az organokatalizátorok fejlesztése és alkalmazása az elmúlt három évtized egyik legjelentősebb kémiai tárgyú kutatási területévé fejlődött. Ez a népszerűség leginkább az egyszerű előállíthatóságnak, valamint nagyon nagyfokú kemo-, illetve sok esetben sztereoszelektivitásnak köszönhető. Az organokatalizátorok fejlesztése nagy ívet futott be az elsőként használt piperidintől^[1], az igen összetett és kimagasló szelektivitással rendelkező cinkona alkaloidokig. A királis szintézisek egyik legperspektivikusabb módszere az aszimmetrikus aldol reakcióval megvalósított sztereoszelektív C-C kötés kialakítás.^[2] Az organokatalizátorokkal megvalósított intermolekuláris aszimmetrikus aldol reakciót elsőként 2000-ben írták le, amelyben L-prolint használtak királis katalizátorként.^[3]

Az L-prolint később sokféle aszimmetrikus reakcióban alkalmazták sikerrel.^[4] Ugyanakkor az L-prolin, mint homogén katalizátor kiemelkedő eredményeket mutatott. Hiába alkalmaztak számos szilárd hordozót, nem sikerült megközelíteniük a homogén rendszer aktivitását, illetve szelektivitását.^[5] Történtek próbálkozások anioncserélő tulajdonságú, réteges kettős hidroxidokba (LDH) történő beépítésre, amelyek ugyan sikeresek voltak, de csak a hordozó rétegeivel párhuzamosan, egy „sorban” sikerült beépíteni a prolinátot.^[6] Ez azért jelentett problémát, mert így nem volt szabad karboxilátcsoport, amin keresztül kötődhetett volna a reakciópartner.

Kísérleti rész

Munkánk során delaminációs és módosított direkt anioncsere módszereket alkalmaztunk. A kiindulási LDH-kat (CaAl-, MgAl és ZnAl-LDH) minden esetben az együttes lecsapás módszerével állítottuk elő.^[7]

A delaminációs kísérletek során N-metil-formamid (NMF) és dimetil-formamid (DMF) oldószerek segítségével kis koncentrációjú (0,05 g/100 cm³) LDH kolloid oldatokat állítottunk össze. Az újrarétegzés során előbb vizes etanollal, majd az interkalálendő anion ($c_{\text{prolinát}} = 5 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-2}$ M) vizes etanolos oldatával hígítottuk a kolloid oldat megfelelő részleteit. A kevertetést követően, centrifugálással kaptuk meg a terméket, melyet etanolos mosással tisztítottunk, és szárítószelekrényben, 70 °C-on, 12 órán át szárítottunk.

A módosított direkt anioncsere során, az irodalomban már leírt dodecil-szulfát anionokat interkaláltunk első lépésben az LDH-k rétegei közé^[8], majd ezeket cseréltük prolinát ionokra, ugyanazt a koncentráció-tartományt alkalmazva, mint a delamináció során. Az anioncsere során víz:etanol:etilén-glikol:NaOH (1 M) 1:2:0,1:2 keverékét alkalmaztuk.

A kompozitok elsődleges vizsgálati módszere a porröntgen diffraktometria (XRD) volt. A sikeresnek ítélt kompozitokat infravörös spektroszkópiás (IR) és pásztázó elektron mikroszkópiás (SEM) mérésekkel jellemeztük.

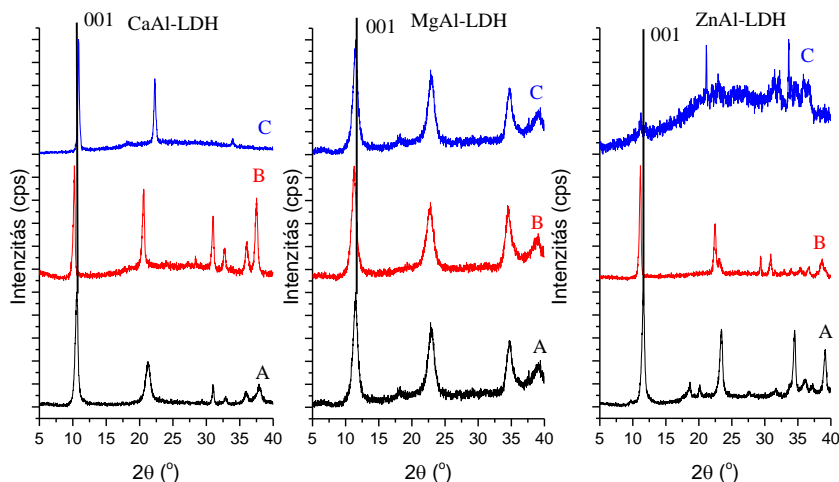
A kompozit katalitikus aktivitását benzaldehid és acetone aldol kondenzációs reakciójában teszteltük. A reakciót gázkromatográfián (GC) követtük.

Eredmények és értékelésük

A módosított direkt anioncsere módszerével elértük, hogy a kiindulásinál nagyobb rétegtávolsággal rendelkező, fázistiszta LDH-t szintetizáljunk (1. ábra, „B” diffraktogramok). Ez vélhetően azt jelenti, hogy interkalálás sikeres volt, és a prolinát anionokat sikerült úgy beépíteni a rétegek közé, hogy azok a rétegekkel nem teljesen párhuzamosan épültek be.

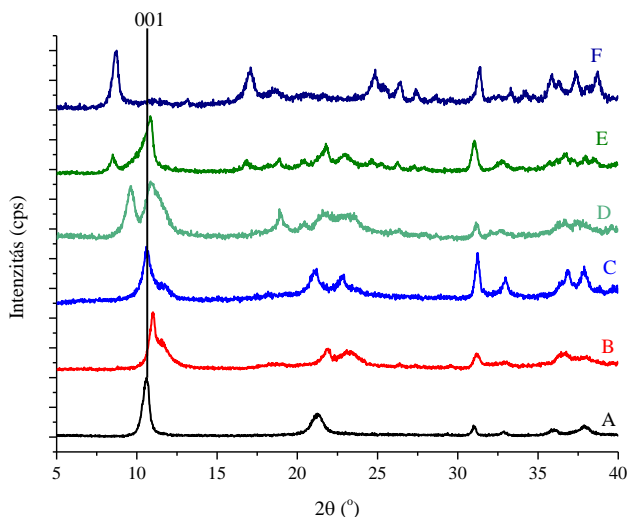
A delaminációs kísérletek során azt tapasztaltuk, hogy az optimalizált körülmények között, kis anionkoncentrációt alkalmazva mind a CaAl-LDH, mind a MgAl-LDH szerkezete megmaradt, vagyis az újrarétegzés sikeres volt (1. ábra, „C” diffraktogramok). Ugyanakkor érdemes megállapítani, hogy egyik esetben sem nőtt számottevően a rétegtávolság, mivel az LDH-ra jellemző reflexiók (001, 002 stb.) nem tolódtak el. A ZnAl-LDH esetében jól látható, hogy az interkalálási kísérletek végeztével nem kaptuk vissza a réteges szerkezetet, a kísérlet egészen biztosan sikertelen volt.

1. ábra: A direkt anioncsere és delaminációs módszerek összehasonlítása: A: NO₃-LDH, B: kompozit a direkt anioncsere után, C: kompozit az újrarétegzés után; $c_{\text{prolinát}} = 7,5 \times 10^{-4}$ M.



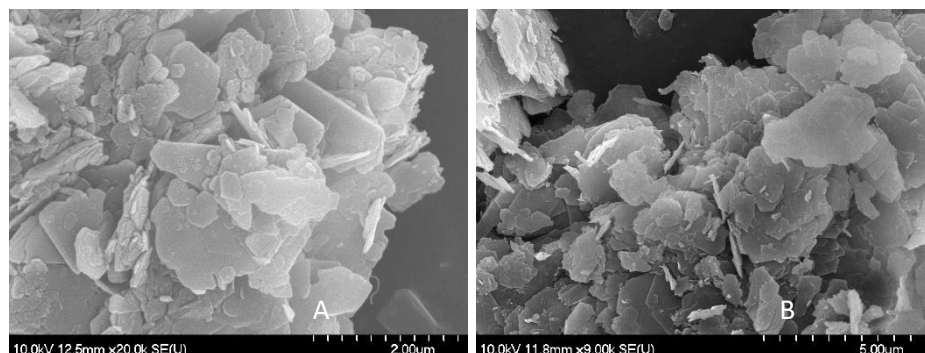
A delaminációs kísérletek során megvizsgáltuk az interkalálás koncentrációfüggését mind CaAl-, mind MgAl-LDH esetében. A CaAl-LDH kompozitok esetében jól látható, hogy növelve az anionkoncentrációt egyre nagyobb rétegtávolsággal rendelkező kompozitok alakultak ki (2. ábra). Ez a 10^{-2} M koncentrációtartományig igaz (2. ábra, „F” diffraktogram), az ennél nagyobb koncentrációtartományokban már nem alakult vissza az LDH szerkezet a delaminálást követően. Az azonban megállapítható, hogy $1,0 \times 10^{-2}$ M prolinát koncentrációt alkalmazva fázistiszta LDH-t kaptunk, amelynek a rétegtávolsága lényegesen nagyobb, mint a kiindulási nitráttartalmú kettős hidroxidé. Tehát az interkalálás vélhetően sikeres volt és a prolinát ionok több „sorban” épültek be a rétegek közé.

2. ábra: A prolinát beépítés koncentrációfüggése: A: CaAl-NO₃-LDH, $c_{\text{prolinát}} = 2,5 \times 10^{-4}$ M (B), $7,5 \times 10^{-4}$ M (C), $2,5 \times 10^{-3}$ M (D), $7,5 \times 10^{-3}$ M (E), $1,0 \times 10^{-2}$ M (F).



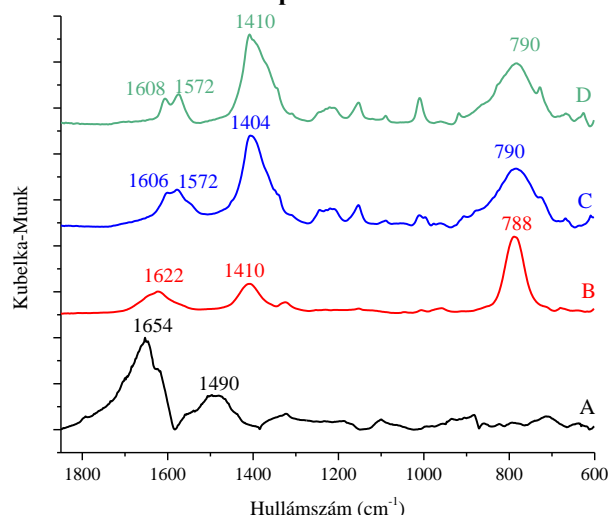
Az előállított kompozitok SEM felvételein csak az LDH-kra jellemző hexagonális morfológiával találkozhatunk (3. ábra). Nem látható semmilyen szerves anyagra vagy egyéb amorf szerkezetre utaló elem sem. Ez közvetetten azt is bizonyítja, hogy nem történt számottevő felületi megkötődés.

3. ábra: SEM felvételek: A: CaAl–prolinát-LDH, B: MgAl–prolinát-LDH.



A különböző LDH-k (feltételezhetően) sikeresen módosított kompozitjainak IR spektrumain az LDH-ra jellemző rezgések mellett megjelentek a prolinátra jellemző abszorpciós sávok is (4. ábra). Ezek bizonyítják a szerves anyag jelenlétét. A sávok csökkent számából arra következtettünk, hogy a prolinát a rétegek közé interkalálódott, és nem történt számottevő felületi megkötődés. Összehasonlítva a Na-prolinát IR spektrumát a ZnAl–prolinát-LDH spektrumával, szembeötlő, hogy az aminosav anionjának karboxilátrezgései eltolódtak a kisebb hullámszámok irányába, ami bizonyítja a sikeres megkötődést. Ami még fontosabb bizonyíték, hogy a sikeresen delaminált és újrarétegzett LDH-k esetében több (eltolódott) karboxilátrezgés is megfigyelhető. Vagyis valószínűleg a prolinát több „sorban” épült be a rétegek közé és így különböző a karboxilátcsoportok hozzájárulása a töltéskompenzációhoz.

4. ábra: A kompozitok IR spektrumai: A: Na-prolinát, B: ZnAl–prolinát-LDH, C: MgAl–prolinát-LDH, D: CaAl–prolinát-LDH.



Mindhárom kompozit aktívnak bizonyult az aldol kondenzációs reakcióban (1. táblázat). A ZnAl–prolinát-LDH kompozit rendelkezett a legkisebb aktivitással, ami vélhetően a prolinát nehezen hozzáférhető karboxilátcsoportjaival magyarázható. Összehasonlítva az irodalmi adatokkal, a másik két rendszer aktivitása azonban kiemelkedően magas volt. Érdeemes kiemelni, hogy a reakciók hozzáadott oldószer nélkül is végbe mentek, ami zöld kémiai szempontból igen fontos tapasztalat.

1. táblázat: A prolinát-tartalmú kompozitok katalitikus aktivitása az aldol kondenzáció során; reprodukálhatóság.

Kompozitok	Konverzió (%)	Konverzió (%) (2)	Konverzió (%) (3)
CaAl–prolinát-LDH	91	90	91
MgAl–prolinát-LDH	84	86	83
ZnAl–prolinát-LDH	79	74	77

Összefoglalás

Munkánk során sikerrel interkaláltunk prolinát anionokat különböző réteges kettős hidroxidokba. Ezt, az eddigi irodalmi eredményektől eltérően, sikerült úgy kiviteleznünk, hogy a prolinát ionok ne a rétegekkel párhuzamosan épüljenek be. Ennek azért van jelentősége, mert a katalitikus aktivitás szempontjából fontos a karboxilátsoportok hozzáférhetősége. Ezt a tényt bizonyította, hogy katalitikus aktivitás szempontjából lényegesen jobban működtek azok a kompozitok, amelyek több „szabadabb” karboxilátsoporttal rendelkeznek.

Köszönetnyilvánítás

Jelen kutatás az NTP-NFTÖ-18-B-0025 azonosítószámú pályázat segítségével valósult meg.

Irodalomjegyzék

- [1] E. Knoevenagel; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1898** (31.3) 2596–2619
- [2] R.M. Pollack, S.J. Ritterstein; *Journal of the American Chemical Society*, **1972** (94) 5064–5069
- [3] B. List, R.A. Lerner, C.F. Barbas; *Journal of the American Chemical Society*, **2000** (122) 2395–2396
- [4] C. Zhi, J. Wang, B. Luo, X. Li, X. Cao, Y. Pana, H. Gu; *RSC Advances*, **2014** (4) 15036–15039
- [5] F. Calderon, R. Fernandez, F. Sanchez, A. Fernandez-Mayoralas; *Advanced Synthesis and Catalysis*, **2005** (347) 1395–1403
- [6] Z. An, W. Zhang, H. Shi, J. He; *Journal of Catalysis*, **2006** (241) 319–327
- [7] A.I. Khan, D. O’Hare; *Journal of Materials Chemistry*, **2002** (12) 3191–3198
- [8] W. Chen, L. Feng, B. Qu; *Chemistry of Materials*, **2004** (16) 368–370